Ueber

einige aus Asparaginsäure entstehenden Producte.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolph Strecker

ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Schaal

aus Beutelsbach, O.A. Schorndorf.

Tübingen, 1870.

Druck von Heinrich Laupp.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt. Für seine freundliche Unterstützung sage ich demselben meinen besten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0079

Darstellung von Asparaginsäureaether aus Asparagin.

Bekanntlich ist die Asparaginsäure (die optisch unwirksame Modification) aus den Ammoniaksalzen der Aepfelsäure, Maleïnsäure oder Fumarsäure von Pasteur[1]), sowie von Dessaignes[2]) synthetisch dargestellt worden, dagegen hat man das Asparagin bis jetzt noch nicht künstlich erhalten.

Ich habe diess nun nach folgendem Verfahren auszuführen versucht. Zuerst war es die Aufgabe, den Monäther der Asparaginsäure zu gewinnen, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak voraussichtlich Asparagin geben würde, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_2H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\COOC_2H_5\end{cases} + NH_3 = C_2H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\CONH_2\end{cases} + C_2H_6O$$

Zunächst stellte ich reine Asparaginsäure durch Kochen von Asparagin mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Krystallisation der Asparaginsäure dar. Die Asparaginsäure wurde mit Ammoniak nahezu neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei ein starker käsiger Niederschlag

---

1) Annal. Chem. Pharm. LXXXII, 324.
2) Annal. Chem. Pharm. LXXXIII, 83.

entstand, der nach dem Waschen und Trocknen bei 100° C. 50,3 % Silber enthielt.

Es blieben nämlich beim Glühen von 0,334 Grm. des Salzes 0,168 Grm. Silber zurück.

Von einer zweiten Darstellung gab eine Probe von 0,2732 Grm. 0,132 Grm. Silber, somit 48,4 % Silber. Die Asparaginsäure giebt bekanntlich zwei Silbersalze, von denen das eine 1 Aeq., das andere aber 2 Aeq. Silber enthält; ersteres Salz enthält 45 % Silber, letzteres 62 % Silber. Die von mir dargestellten Präparate sind daher als Mischungen anzusehen, worin jedoch ersteres Salz weit überwiegt. Um nun den Asparaginsäureäther zu erhalten, wurde die Silberverbindung in einer Retorte mit Jodäthyl und etwas Weingeist versetzt, im Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sehr rasch die Umsetzung vor sich gieng, was sich leicht an dem gebildeten Jodsilber erkennen liess. Durch stärkeres Erwärmen wurde überschüssiges Jodäthyl mit dem Weingeist verjagt, hierauf die Masse mit Aether behandelt, wobei eine schmierige Masse zurückblieb, aus der sich aber mit Weingeist leicht der Asparaginsäureäther vollends ausziehen liess, der von dem Jodsilber durch Filtration getrennt wurde.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich bald Krystalle ab, dagegen aus der alkoholischen erst nach langem Stehen. Bei einem im Winter angestellten Versuche fanden sich auch in der alkoholischen Lösung (des optisch unwirksamen Aethers) nach wenigen Tagen Krystalle.

Darstellung von Asparagin aus Asparaginsäure-Aether.

Sowohl der Rückstand des ätherischen als auch der des alkoholischen Auszugs wurde mit starkem wässerigem Ammoniak versetzt; in der ersteren zeigten sich minimale Kryställchen nach einiger Zeit, dagegen in der alkoholischen selbst nach Jahresfrist nichts.

Bei einem erneuten und mit einer grösseren Menge angestellten Versuche erhielt ich aus Asparaginsäure-Aether deutliche Krystalle von Asparagin in genügender Menge. Sie waren in ihren physikalischen Eigenschaften, sowie in ihrem chemischen Verhalten, mit dem natürlichen Asparagin durchaus übereinstimmend.

Auch ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O.$$

0,1695 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° C. 0,0205 Grm. Wasser, entsprechend 12,0 % Wasser.

	Gefund.	Berechn.
Wasser	12,0 %	12,0 %.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,147 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,4935 Gr. Platinsalmiak, entsprechend 21,22 % Stickstoff.

	Gefund.	Berechn.
Stickstoff	21,22 %	21,26 %.

Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur auf Asparagin.

Durch Einwirkung von trockener Salzsäure ver-

lieren bekanntlich, wie A. Kohler[1]) und J. Preu[2]) gezeigt haben, sowohl Leucin als auch Alanin, welche durch blosses Kochen mit Salzsäure durchaus keine Veränderung erleiden, 1 Mol. Wasser und gehen in Leucinimid und Lactimid über. Es war zu erwarten, dass die diesen Amidokörpern in manchen Beziehungen so ähnliche Asparaginsäure auch eine analoge Veränderung erleiden würde.

Zunächst wurde Asparagin in einem Liebig'schen Trockenapparat direct der Einwirkung trockenen Salzsäuregases ausgesetzt, und die Masse im Paraffinbad nach und nach bis zu 180° C. erhitzt. Bei 140° fieng die Masse an sich stark aufzublähen, und verlor viel Wasser. Nach dreitägigem Erwärmen blieb eine weisse, harte, trockene Masse zurück, die nun zuerst gepulvert und dann mit kaltem Wasser behandelt wurde, wobei der grössere Theil ungelöst blieb. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis nach sechsmaligem Kochen das Filtrat sich beim Erkalten nur noch schwach trübte. Die Hälfte des in kaltem Wasser unlöslichen Theils blieb so zurück. Beim Erkalten der kochenden Lösung schied sich eine in kaltem Wasser schwerlösliche Substanz ab.

Die Analysen der schwerlöslichen Substanz ergaben Folgendes:

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen gaben 0,1897 Gr.

---

1) Inauguraldissertation, Tübingen 1864. Annalen Chem. Pharm. CXXXIV, 367.

2) Inauguraldissertation, Tüb. 1861. Annal. Chem. Pharm. CXXXIV, 372.

Substanz 0,313 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser. Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,2245 Grm. Substanz 0,4462 Grm. Platinsalmiak (oder 0,191 Grm. Platin.) Diess ist in Procenten:

45,0 Kohlenstoff.
4,8 Wasserstoff.
12,4 Stickstoff.

Auf die bisher angeführte Weise konnten nur wenige Gramme Asparagin in Arbeit genommen werden und auch dies war schwierig, weil die sich aufblähende Masse wiederholt die Röhren des Liebig'schen Trockenapparats verstopfte. Bei einigen wiederholten Darstellungen wurde nun das Asparagin in einer Abdampfschaale im Wasserbad mit überschüssiger concentrirter Salzsäure gekocht, die möglichst trockene Masse in eine Retorte gebracht, durch deren Tubulus fortwährend ein Strom getrockneter Kohlensäure eingeleitet, und die Masse im Paraffinbade auf 120° C. erhitzt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen wurde die Temperatur erhöht, worauf bei 140° von Neuem Salzsäure und Wasser austrat, bis schliesslich, nach mehrtägigem Erhitzen und bis auf 200° C. gesteigerter Wärme, die Masse trocken wurde und keine sauren Dämpfe mehr bemerklich waren.

Die fernere Behandlung war dieselbe wie oben. 30 Grm. gaben so etwa 34 Grm. der rohen Masse.

Es zeigte sich, dass bei langsam steigender Temperatur und möglichst langedauerndem Erhitzen (bis zu 6 Tagen) hauptsächlich die unlösliche Substanz gebildet wurde. Wird zu viel Asparagin in Arbeit genommen,

oder gleich Anfangs zu rasch auf eine höhere Temperatur erwärmt, so bräunt sich die Masse.

Analysen der in Wasser schwerlöslichen Substanz.

1,205 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 130° C. getrocknet 0,116 Grm. Wasser, also 9,63 %.

Ferner gaben 0,2842 Grm. Substanz bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen 0,493 Grm. Kohlensäure und 0,0945 Grm. Wasser, entsprechend 47,3 % Kohlenstoff und 3,69 % Wasserstoff.

Ferner gaben 0,3293 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt 0,5715 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser, entsprechend 47,33 % Kohlenstoff und 3,78 % Wasserstoff.

0,3463 Grm. Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,7698 Grm. Platinsalmiak und 0,3355 Grm. Platin, entsprechend 13,96 % und 13,905 % Stickstoff.

Dieser Verbindung kommt folgende Formel zu:

$$C_{16}H_{14}N_4O_9$$

sie ist hiemit als ein Anhydrid anzusehen, welches 4 Mol. Asparaginsäure unter Wasseraustritt vereinigt enthält; nämlich

$C_{16}H_{28}N_4O_{16}$ 4 Mol. Asparaginsäure
$C_{16}H_{14}N_4O_9$

H_{14} O_7

treten als Wasser aus.

Die procentische Berechnung ist folgende:

	Berechnet	Gefunden	
C	= 47,30	47,3	47,33
H	= 3,45	3,69	3,78
N	= 13,80	13,96	13,90
O	= 35,45		
	100,00		

Ein Theil der in Wasser schwerlöslichen Substanz wurde in Wasser und Ammoniak gelöst, das freie Ammoniak verdampft und nun mit Silberlösung versetzt. Von dem reichlich erfolgten, gewaschenen und getrockneten Niederschlag gaben 0,2725 Gr. verbrannt 0,0485 Gr. entsprechend 17,8 % Silber.

Das Silbersalz enthält hienach auf obige Menge mit 16 C. etwa 1 Aeq. Silber.

Die Analysen der in Wasser unlöslichen Substanz ergaben Folgendes:

1,4025 Grm. der lufttrockenen Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100—120° C. 1,2295 Gr., also Wasserverlust 12,3 %.

Bei einer zweiten Portion von 0,4655 Grm. hinterblieben nach dem Trocknen 0,4345 Grm., also Wasserverlust 12,5 %.

Zur Ermittelung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurden 0,3315 Grm. des getrockneten Salzes mit Kupferoxyd (chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen) verbrannt, diese gaben 0,5873 Grm. Kohlensäure und 0,1098 Grm. Wasser, oder 48,32 % Kohlenstoff und 3,68 % Wasserstoff.

Eine zweite Probe von 0,3273 Grm. Substanz gab mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten

Kupferspänen verbrannt 0,5875 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser, also Kohlenstoff 48,95 %, Wasserstoff 3,6 %.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,2598 Grm. Substanz 0,5688 Grm. Platinsalmiak oder 0,2495 Grm. Platin; dies ergiebt für Platinsalmiak 13,75 %, für Platin 13,64 % Stickstoff.

Die Resultate dieser Analysen sprechen für folgende Formel:

$$C_{32}H_{26}N_8O_{17}.$$

8 Mol. Asparaginsäure $= C_{32}H_{56}N_8O_{32}$

$C_{32}H_{26}N_8O_{17}$

es traten also aus $H_{30}\quad O_{15}$.

Die procentische Zusammensetzung dieses bei 100—120° C. getrockneten Productes ist also:

Berechnet	Gefunden	
C = 48,36	C = 48,32	48,95
H = 3,3	H = 3,68	3,6
N = 14,1	N = 13,75	13,64
O = 34,24		
100,00		

Der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz beträgt nach obiger Formel 12 Mol.

Um aus dieser in Wasser unlöslichen Substanz Verbindungen darzustellen, wurde sie in Ammoniak gelöst, welches, wie auch Kalilauge, sie sehr leicht löst.

Beim Zusetzen von Ammoniak wurde das erste Mal ein sehr lebhaftes Aufbrausen bemerkt, welches

aber bei späteren Versuchen nicht wieder in derselben Stärke auftrat, wesshalb auch das entweichende Gas nicht bestimmt werden konnte. Beim Eindampfen hinterblieb ein Syrup. In der wässerigen Lösung dieses Syrups entstand auf Zusatz von Chlorbarium ein weisser körniger Niederschlag, der aber schnell, besonders wenn die Lösung warm war, sich zu einer harzigen Masse zusammenballte. Nach längerem Kochen erfolgte wieder eine vollständige Lösung, die nun mit Eis rasch abgekühlt einen rein weissen krystallinischen Niederschlag abschied.

1,0038 Grm. des lufttrockenen Salzes wogen nach dem Trocknen bei 120—130° C. noch 0,9423 Grm., also Wassergehalt 6,13%.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,3727 Grm. der getrockneten Substanz 0,6465 Grm. Platinsalmiak oder 0,2823 Grm. Platin; dies entspricht 10,89% Stickstoff für Platinsalmiak, 10,75% für Platin.

Bei der Bariumbestimmung gaben 0,2865 Grm. Substanz mit Schwefelsäure erhitzt 0,1602 Grm. schwefelsauren Baryt, also 32,88% Barium.

0,3377 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,189 Grm. schwefelsauren Baryt, somit 32,907% Barium.

Zu einer Verbrennung mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen wurden 0,3995 Grm. Salz verwendet und daraus 0,439 Grm. Kohlensäure und 0,1148 Grm. Wasser erhalten, entsprechend 29,74% Kohlenstoff und 3,19% Wasserstoff.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

C	=	29,74
H	=	3,19
N	=	10,8
Ba	=	32,9
O	=	23,37
		100,00

Es liess sich aber hiefür keine Formel aufstellen, so viel scheint sicher zu sein, dass Ammoniak eingetreten ist, dass also auf 16 At. C. 3 Aeq. Barium und 1 Aeq. Ammoniak kommen.

Wie oben ausgeführt ist, wurde der in Wasser unlösliche Theil ($C_{32}H_{26}N_8O_{17}$) in Ammoniak gelöst und hierauf mit Chlorbarium ein Niederschlag erhalten. Die hiebei erhaltene Mutterlauge wurde nun zur Vertreibung des in Verbindung enthaltenen Ammoniaks mit Barytwasser gekocht, der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, worauf beim Verdampfen des Filtrats eine syrupartige Masse hinterblieb, die erst in der Winterkälte Krystalle absetzte. Diesem Syrup wurde durch Silberoxyd die Salzsäure entzogen (ein Ueberschuss von Silberoxyd ist zu vermeiden), worauf sich bald weisse Krystalle absetzen, die in Wasser ziemlich schwierig löslich waren.

Dieselben Krystalle wurden aus dem Barytsalz in grösserer Menge erhalten, indem der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt wurde.

Die Bleiverbindung dieses Körpers scheint schwer oder unlöslich zu sein, es gelang daher nicht, durch Bleioxydhydrat die Salzsäure zu trennen. Das Bleisalz musste daher erst durch Schwefelwasserstoff zer-

legt und die Salzsäure durch Silberoxyd ausgefällt werden.

Die weissen Krystalle verloren auf 100—110° C. erhitzt einmal 0,3%, das andere Mal 0,5% Wasser, sie sind somit als wasserfrei anzusehen.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen gaben 0,3812 Grm. der trockenen Substanz 0,5128 Grm. Kohlensäure und 0,1813 Grm. Wasser, entsprechend 36,69% Kohlenstoff und 5,28% Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,1604 Grm. Substanz 0,118 Grm. Platin, entsprechend 10,44% Stickstoff.

Die hieraus berechnete Formel ist $C_4H_7NO_4$, also die der Asparaginsäure.

Berechnet.		Gefunden.	
C =	36,1	C =	36,69
H =	5,3	H =	5,28
N =	10,6	N =	10,44
O =	48,0		—
	100		

Kupfersalz aus Asparaginsäure.

Sowohl beim Kochen der Mutterlauge als auch dieser weissen Krystalle mit gefälltem Kupferoxyd wurde ein schwer lösliches, in hübschen Nadeln krystallisirendes, ultramarinblaues Salz erhalten. Dieses Salz verlor bei 100—110° C. 21,09% Wasser. Der Kupfergehalt in dem so getrockneten Salz betrug 29,94%; bei 120—130° C. längere Zeit getrocknet verlor es 32,53% Wasser, zeigte aber schon leichte Spuren von

Zersetzung; bis 120° C. hatte es 27% Wasser verloren.

Die Angaben von Dessaignes, dass das asparaginsaure Kupfer bei 160° C. getrocknet werden könne, haben sich bei mir nicht bewährt, indem drei Proben zwischen 130 und 140° C. sich zersetzten und bei einer vierten bei 128° C. die Zersetzung begann.

Der Kupfergehalt des bei 120—130° C. getrockneten Salzes betrug 34,32%. Hiemit stimmt das schon bekannte asparaginsaure Kupferoxyd annähernd. Es enthält nämlich 5 Mol. = 31,64% Krystallwasser und 32,4% Kupfer im wasserfreien Salze. Der etwas grössere Verlust beim Trocknen, sowie in Folge davon der grössere Kupfergehalt obiger Analyse erklären sich aus der beginnenden Zersetzung des Salzes.

Weder das Zinksalz, noch das Cadmiumsalz dieser Asparaginsäure konnte in Krystallen erhalten werden.

Silbersalz.

Das neutrale Silbersalz wurde erhalten durch Fällen der schwach alkalisch reagirenden Lösung von Asparaginsäure in verdünntem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Ueberschuss von Ammoniak oder Silberlösung löst den Niederschlag wieder auf. Das weisse körnige Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

4,7175 Grm. verloren im Luftbade bei 90—100° C. getrocknet 0,017 Grm. Wasser, also 0,36%.

0,6598 Grm. des Silbersalzes gaben geglüht 0,4102 Grm., also 62,17% Silber.

Nach der Formel $C_4H_5Ag_2NO_4$ beträgt der Silbergehalt 62,25%.

Das optische Verhalten dieser Asparaginsäure.

Die Lösung dieser Asparaginsäure in Ammoniak erwies sich als nicht circularpolarisirend.

Ebenso verhielt sich die ammoniakalische Lösung der in Wasser unlöslichen Substanz.

Um diese verschiedenen Produkte aus Asparagin in grösserer Menge zu erhalten, wurden zwei Unzen Asparagin auf die gleiche Weise wie bisher behandelt. Es zeigte sich aber bei 120° C. bald eine Bräunung; im Uebrigen wurde aber das Erhitzen fortgesetzt, bis kein Wasser mehr fortging. Die durchaus braune Masse wurde nun wie bisher zuerst mit kaltem Wasser behandelt, dann ausgekocht, und schliesslich blieb wieder ein diesmal braun gefärbter unlöslicher Körper zurück.

In Ammoniak löste er sich leicht auf, gab aber mit Chlorbarium diesmal einen in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag, neben einem löslichen Barytsalz.

Diese Veränderung bei sonst gleicher Behandlung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die diesmal grössere Menge von Substanz mit der durchstreichenden Kohlensäure weniger in Berührung kam und sich so mehr erhitzte.

Dieses unlösliche Barytsalz wurde in Salzsäure gelöst und mit Chlorbarium und Ammoniak wieder gefällt und so rein erhalten. Es scheint übrigens, dass hiebei ein Theil in das lösliche Salz umgewandelt wurde.

0,9207 Grm. des umkrystallisirten Salzes verloren bei 100—120° C. 0,1595 Grm. Wasser, oder 17,43%.

Eine zweite Portion des nicht umkrystallisirten Salzes verlor 16,3% Wasser.

Beim Glühen von 0,3868 Grm. des trockenen umkrystallisirten Barytsalzes unter Zusatz von Schwefelsäure wurden 0,2535 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 38,42 Barium.

Eine Verbrennung von 0,3584 Grm. des umkrystallisirten trockenen Salzes mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Kupferspänen gab 0,3472 Grm. Kohlensäure und 0,0917 Grm. Wasser, entsprechend 26,42% Kohlenstoff und 2,84% Wasserstoff.

Eine zweite Probe des trockenen nicht umkrystallisirten Salzes von 0,3288 Grm., wie oben verbrannt, gab 0,3057 Grm. Kohlensäure und 0,0768 Grm. Wasser, entsprechend 25,36% Kohlenstoff und 2,59% Wasserstoff.

0,2758 Grm. des trockenen aber nicht umkrystallisirten Salzes mit Natronkalk verbrannt gaben 0,285 Grm. Platinsalmiak (und 0,1368 Grm. Platin), oder 6,48% Stickstoff.

Eine annähernde Formel wäre $C_{32}H_{30}Ba_8N_8O_{23}$.

8 Mol. Asparaginsäure $C_{32}H_{56}N_8O_{32}$

Obiges Barytsalz $C_{32}H_{30}Ba_8N_8O_{23}$

Es treten aus H_{18} O_9.

Dies gibt in Procenten:

Berechnet.			Gefunden.	
C = 26,61	C =	26,42		25,36
H = 2,08	H =	2,84		2,59
Ba = 38,05	Ba =	38,42		
N = 7,76	N =	6,48		
O = 25,5				
100				

Das in Wasser lösliche umkrystallisirte Barytsalz aus dieser braunen Substanz verlor beim Trocknen bei 100—110° C. 17,26% Wasser.

0,2175 Grm. des trockenen reinen Salzes wurden im Platintiegel unter Zusatz von Schwefelsäure geglüht und gaben 0,1403 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 37,95% Barium.

Bei der Verbrennung von umkrystallisirter trockener Substanz mit chromsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen gaben 0,3572 Grm. 0,3108 Gr. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser, entsprechend 23,73% Kohlenstoff und 1,878% Wasserstoff.

Bei der Verbrennung mit Natronkalk gaben 0,3243 Grm. trockener umkrystallisirter Substanz 0,341 Grm. Platinsalmiak, oder 0,1485 Grm. Platin, entsprechend 6,6% Stickstoff.

0,3685 Grm. dieses Salzes wie oben mit Natronkalk verbrannt gaben 0,393 Grm. Platinsalmiak oder 0,18 Grm. Platin, entsprechend 6,7% Stickstoff.

Bei der anscheinend gleichen Behandlung wurde nun auch ein Barytsalz mit 48,47% Barium erhalten. Es gaben nämlich 0,2015 Grm. des Salzes 0,166 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3085 Grm. dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt gaben 0,1505 Grm. Kohlensäure und 0,048 Grm. Wasser, entsprechend 13,3% Kohlenstoff und 1,728% Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung fehlt.

Auch die weisse in Wasser unlösliche Substanz lieferte einmal ein Salz von annäherndem Barytgehalt.

0,3245 Grm. gaben 0,2705 Grm. schwefelsauren Baryt oder 49% Barium.

Ich enthalte mich, in Betracht der nicht constanten Zusammensetzung dieser Barytverbindungen Formeln für dieselben aufzustellen und knüpfe nur noch folgende Betrachtungen an.

Die aus Asparaginsäure unter Austreten von Wasser entstehenden Anhydride nähern sich in der Zusammensetzung den einfachen durch Austreten von 1 oder 2 Wasser aus einem Molekül Asparaginsäure abzuleitenden Anhydriden $C_4H_5NO_3$ und $C_4H_3NO_2$, welche in 100 Theilen verlangen:

C_4	=	41,7%	C_4	=	49,5
H_5	=	4,35	H_3	=	3,1
N	=	12,18	N	=	14,4
O_3	=	41,70	N_2	=	33,0
		100			100

Sie sind übrigens unzweifelhaft Condensationsproducte und enthalten stets nC_4 auf nN. Sie gehen daher auch bei der Behandlung mit Ammoniak unter vorübergehender Bildung von complicirteren Producten, deren Bariumverbindungen in Wasser theils unlöslich, theils schwerlöslich sind, zuletzt in Asparaginsäure über.

Aehnliche Körper wurden von Dessaignes[1]) durch Erhitzen von äpfelsaurem Ammoniak auf 200° C. erhalten, ebenso erhielt Pasteur[2]) eine in Wasser unlösliche Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_8N_2O_5$ entsprach; J. Wolff[3]) endlich bekam nach

1) Jahresber. f. 1850, 414.
2) Jahresber. f. 1857, 309.
3) Jahresber. f. 1850, 415.

einem ähnlichen Verfahren aus äpfelsaurem Ammoniak eine in Wasser schwerlösliche Substanz, deren Zusammensetzung sich der Formel $C_4H_3NO_2$ nähert. Diese letzteren Bildungsweisen gehören zu den interessanteren, weil selteneren Umsetzungen, bei welchen ein Austausch der Atomgruppen im Molekül stattfindet. Sie sind in dieser Hinsicht durchaus analog der Entstehung des Taurins durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak. Der Stickstoff, welcher zunächst als Ammonium mit Sauerstoff und Carboxyl verbunden war, trat in directe Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kerns über. Es ergibt sich dies daraus, dass diese Producte durch Aufnahme von Wasser nicht in Aepfelsäure und Ammoniak, sondern in Asparaginsäure übergehen.

Aepfelsaures Ammoniak

$$C_2H_3\begin{cases}CO\,.\,OH\\OH\\CO\,.\,ONH_4\end{cases}$$ gibt zuletzt unter Austreten von Wasser

$$C_2H_2\begin{cases}CO\\NH\\CO\end{cases}\rangle$$

Diese Verwandlung erfolgt aber nur durch Zusammentreten mehrerer Moleküle unter Bildung condensirterer Producte.

Untersuchung der in Wasser leichtlöslichen Substanz.

Bei diesen oft wiederholten Einwirkungen von Salzsäure und Wärme auf Asparaginsäure wurde jedesmal eine leichtlösliche Substanz erhalten. Es wurde nun

zur Abscheidung der Salzsäure Silberoxyd zugesetzt, das Filtrat mit Bleioxydhydrat gekocht, das hiebei entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, eingedampft und auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ein starker Niederschlag erhalten, der gewaschen und getrocknet beim Glühen von 0,1625 Gr. 0,0725 Gr. Silber gab, oder 46,28% Silber.

Es erwies sich dieses Silbersalz als asparaginsaures Silber. Die Asparaginsäure war als salzsaures Salz in der ursprünglichen Masse enthalten.

Das saure Salz der Asparaginsäure enthält 45% Silber, das neutrale 62,2%. Es ist somit diesem Salze eine Spur des neutralen Salzes beigemengt.

Aus der braunen Substanz wurde diese leichtlösliche Substanz in grösserer Menge erhalten und daraus Asparaginsäure und salzsaure Asparaginsäure dargestellt.

Zur Entfernung von Ammoniak wurde das ursprüngliche Filtrat mit Barythydrat gekocht und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt.

Beim Eindampfen wurde die salzsaure Asparaginsäure als Syrup erhalten, aus dem sich nach längerer Zeit Krystalle absonderten, die mit etwas Weingeist abgewaschen und aus wasserhaltigem Weingeist umkrystallisirt wurden.

In Weingeist sind die Krystalle weniger als in Wasser löslich; es erfolgte hiebei eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung eines weissen in Wasser schwerlöslichen Pulvers, welches frei von Salzsäure war, Kupferoxyd mit blauer Farbe löste, der geringen Menge wegen aber nicht weiter untersucht werden konnte. Seine Bildung aus der salzsauren Asparagin-

säure spricht aber deutlich dafür, dass es Asparaginsäure war.

1,08 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten salzsauren Asparaginsäure verloren bei 90—100° C. 0,0107 Grm. Wasser, also 1%. Hat also kein Krystallwasser.

0,443 Grm. des trockenen Salzes gaben in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt 0,3568 Grm. Chlorsilber, entsprechend 19,9% Chlor. Also:

Berechnet.	Gefunden.
20,07%	19,94%.

Die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit schied, nachdem das überschüssig zugesetzte Silber mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, die freie Säure verdampft war, hübsche Krystalle von salpetersaurer Asparaginsäure ab.

Die Krystalle der oben beschriebenen salzsauren Asparaginsäure waren sehr hygroscopisch, zerlegten sich auch theilweise schon mit Wasser, so dass den früheren Erfahrungen gemäss angenommen werden darf, dass diese salzsaure Verbindung noch optisch wirksam war; optisch unwirksame zerlegt sich ebenfalls, scheidet sich aber der grösseren Löslichkeit der inactiven Asparaginsäure halber nicht ab. Weder die schwerlösliche noch die unlösliche Substanz enthielt Salzsäure, es wurde also die ursprünglich salzsaure Verbindung bei der hohen Temperatur grösstentheils zerlegt, doch scheint ein Theil der Substanz dieser Zersetzung entgangen zu sein und konnte so auch die optischen Eigenschaften beibehalten.